

3

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C22C 19/00

H01M 4/38

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96191034.8

[45]授权公告日 2001 年 10 月 3 日

[11]授权公告号 CN 1072268C

[22]申请日 1996.7.9

[21]申请号 96191034.8

[30]优先权

[32]1995.7.10 [33]JP [31]195722/1995

[32]1995.7.10 [33]JP [31]195723/1995

[32]1995.7.10 [33]JP [31]195724/1995

[86]国际申请 PCT/JP96/01900 1996.7.9

[87]国际公布 WO97/03213 日 1997.1.30

[85]进入国家阶段日期 1997.5.8

[73]专利权人 三德金属工业株式会社

地址 日本兵库县

[72]发明人 金子明仁

[56]参考文献

JP 2-301965A

1990.12.14

审查员 王怀东

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 唐爱军 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 稀土类金属—镍系吸氢合金及其制造方法和用途

[57]摘要

一种稀土类金属—镍系吸氢合金及其制法,该合金具有下式(1)表示的组成:

$$(R_{1-x}L_z)(Ni_{1-y}M_y), \dots (1)$$

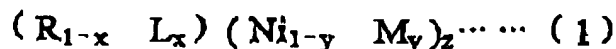
(R: La, Ce, Pr, Nd, L: Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Mg, Ca; M: Co, Al, Mn, Fe, Cu, Zr, Ti, Mo, Si, V, Cr, Nb, Hf, Ta, W, B, C, $0.05 \leq x \leq 0.4$; $0 \leq y \leq 0.5$; $3.0 \leq z < 4.5$), 与合金中晶粒 C 轴垂直存在的反相界面层在 C 轴方向上每 20nm 含 5—25 个晶粒,其含有的体积为 30%—95%,把(1)式中 L 所表示的元素按它在反相区域中的添加量为 60%—95%来配置稀土类金属—镍系吸氢合金。

ISSN 1008-4274

01.01.31

权 利 要 求 书

1. 一种稀土类金属-镍系吸氢合金,它具有下述式(1)所示的组成:



5 式中R表示: La、Ce、Pr、Nd或其混合元素; L表示: Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Sc、Mg、Ca及其混合元素; M表示: Co、Al、Mn、Fe、Cu、Zr、Ti、Mo、Si、V、Cr、Nb、Hf、Ta、W、B、C或其混合元素, x、y、z分别为 $0.05 \leq x \leq 0.4$; $0 \leq y \leq 0.5$; $3.0 \leq z < 4.5$,
与合金中晶粒的C轴垂直存在的反相界面层在C轴方向上每20nm
10 含有5-25个晶粒,其含量为30体积%-95体积%,
而且(1)式中的用L表示的元素配制成在反相区域中,其添加量为60%-95%。

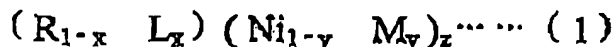
2. 如权利要求1所述的吸氢合金,其中,在上述(1)式中, x与z分别为 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 和 $3.0 \leq z < 3.5$ 。

15 3. 如权利要求1所述的吸氢合金,其中,在上述(1)式中, x与z分别为 $0.1 \leq x \leq 0.3$ 和 $3.0 \leq z < 4.0$ 。

4. 如权利要求1所述的吸氢合金,其中,在上述(1)式中, x与z分别为 $0.05 \leq x \leq 0.25$, 和 $4.0 \leq z < 4.5$ 。

5. 一种稀土类金属-镍系吸氢合金的制造方法,它是权利要求1
20 所述的稀土金属-镍系吸氢合金的制造法,其特征在于,

使用一种辊子表面粗糙度为该辊子表面凹凸度的平均最大高度
(R_{max})为30-150 μ m的辊铸造装置,使下述式(1)



25 式中R表示: La、Ce、Pr、Nd或其混合元素; L表示: Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Sc、Mg、Ca及其混合元素; M表示: Co、Al、Mn、Fe、Cu、Zr、Ti、Mo、Si、V、Cr、Nb、Hf、Ta、W、B、C或其混合元素, x、y、z分别为 $0.05 \leq x \leq 0.4$; $0 \leq y \leq 0.5$; $3.0 \leq z < 4.5$,

所表示组成的合金熔融物在过冷度为50-500 $^{\circ}$ C、冷却速度1000-10000 $^{\circ}$ C/秒的冷却条件下,凝固成厚度均匀的合金,

30 然后把该合金在真空中或惰性气体介质中、在750-950 $^{\circ}$ C温度下,加热0.1-12小时。

6. 如权利要求5的制造方法,其中,上述平均最大高度(R_{max})是

01.01.31

60 - 120 μ m.

7. 一种权利要求1所述稀土类合金-镍系吸氢合金作为镍氢二次电池用负极的应用, 所述负极材料中含有上述吸氢合金和导电剂。

01.01.31

说明书

稀土类金属—镍系吸氢合金 及其制造方法和用途

5 发明的背景

本发明涉及在氢贮藏容器、热力泵以及镍氢二次电池的负极材料等方面利用的，能发挥使电池容量大且寿命长作用的稀土类金属—镍系吸氢合金及其制造法和镍氢二次电池用负极。

10 现在，大量生产作为镍氢二次电池的负极合金使用的主要为 AB_5 型合金，在该合金中，作为 A-侧的有 La、Ce、Pr、Nd，或它们的混合元素（Mm（混合稀土）等）等的轻稀土类元素；作为 B-侧的有 Ni、Co、Mn、Al。这种合金具有吸氢量比其它合金大；常温下氢的吸收放出压力达 101 - 505kPa，易供使用的特征。

15 可是以前的 AB_5 型结构的稀土类金属—镍系合金，吸氢时的初期活性低，为了得到百分之百的吸氢量，在初期必须进行数次到十多次的吸放氢。另外，由于氢的吸收放出，使合金膨胀收缩，因此，产生裂纹，微粉化，从而使电池的特性劣化。这是该合金的缺点。

20 最近，人们希望获得电池容量更大的电极。为了使电池的容量增大，正在开发一种相对于稀土类金属来说以镍为主要成分的过渡金属含量变少的合金。例如，在特开平 6-145851 号公报上记载一种晶粒微细化的吸氢合金，即，把以 La 和 Ni 为主要成分，Ni 对 La 的原子比小于 4.9 的合金熔融液，通过急剧冷却凝固成一种合金结晶短轴方向长度在 $10\mu\text{m}$ 以下，这样结晶微细化了的吸氢合金。该文献还记载，由于这种吸氢合金的使用，从而提高了镍氢二次电池的电池容量和电池寿命。

25 然而，这种吸氢合金虽然得到晶粒微细化的效果，可是当 Ni 的原子比小于 4.5 时，即与 LaNi_5 相比，稀土类含量大幅度地提高的组成情况下，电池的容量得不到增大，这是存在的问题。其原因是，La 在稀土类元素中，和氢的亲合力特别强，在 La 含量丰富的组成中，氢吸附时，形成氢化物（氢引起非晶质相），氢作为氢化物被吸收，使得参与吸氢放出的实质容量减少所致。在上述公报中，发表了关于 La 以外的稀土类元素可
30 置 La 的一部分，但具体的元素和效果没有记载。

因此，希望有一种能替代以前的镍氢二次电池的负极材料等方面使

01-01-31

用的稀土类金属—镍系吸氢合金，以便使电池的容量更大，而且寿命长。

例如，为了延长电池的寿命，有人提出增加 Co 等的比例方法，或者通过加热合金本身，以使组成的偏析消失，并消除铸造时的应力方法，可是无论用什么方法，电池的容量也低下。另外，为了提高电池的容量，使 Mn（锰）的比例增大，这样就要牺牲电池的长寿命化。因此，能同时使电池初期高活性化 and 长寿命化，并且当作为镍氢二次电池的负极时，还要同时使电池的容量更大。关于这样的合金还没有被开发出来，这是实际情况。

10 如上所述，通过对以前的 LaNi_5 型构造等的镍氢二次电池负极材料的组成进行大体的研究，认识到更细的结晶状态和结晶的分布对合金的特性起着作用。所以近年来，这样的结晶状态等对合金的特性有什么样的影响引人注目。

可是认识到以前的具有 Ce_2Ni_7 或 CeNi_3 结构的合金中有反相界面层。所谓这个反相界面层就是，成分原子排列处于不完全的超晶格构造没有规则性，称作副晶格上原子排列反转的反相位领域的正相和反相的界面层。（参考株式会社培风馆发行的《物理学辞典（缩微版）1986 年 10 月 20 日发行 439-440 页）。

可是对这样的反相界面层的作用不知道。因此，为了改善吸氢合金的性能，对应用这个构造的问题，一直完全不知道。

以前，作为含有稀土类金属合金的制造法，使用具有单辊或双辊的辊铸造装置，把含有稀土类金属合金的熔融液往该装置的辊子表面供给，控制冷却速度，使它迅速冷却凝固。人们掌握这种方法，一般使用的辊铸造装置的辊子表面的粗糙度，在非晶质材料的制造时，该表面的凹凸度最大高度（ R_{max} ）只不过是数微米以下，或近似于镜面的状态。

发明的公开

本发明的目的是提供一种，特别是和以前的作为镍氢二次电池负极材料所使用的稀土类金属—镍系吸氢合金相比，能同时全部改善初期活性、电池容量和电池寿命等的稀土类—镍系吸氢合金及其制造法。

30 本发明的另外一个目的是提供一种初期高活性化、电池高容量化和电池长寿命化全部同时兼备的镍氢二次电池用负极。

对于稀土类金属，把镍作为主要成分的过渡金属含有量变少的组成

01.01.01

(以下称作“富R组成”)的合金,虽然氢的吸附量比 AB_5 型合金大,可是吸氢时,氢易引起非晶质相,其结果使氢放出的温度升高,从而使得氢的吸附量比 AB_5 型具有实质性的减少。本发明者针对这个问题,着重以下几点完成了本发明。

5 第一、富R组成的合金,由于使具有反相界面以特定分布的结晶按特定的量存在,所以能防止非晶质相产生,并能提高氢进行吸收放出的初期活性。该反相界面层还具有防止由于氢吸收放出造成的微粉化的功能。该反相界面层的存在对吸氢能有好影响,稀土类元素在反相界面层表面排列,使得氢能够容易地通过该界面层移动。

10 第二、在引入上述反相界面层的情况下,反相界面层部由于稀土类元素密度大,从而使其对电解液的耐腐蚀性变差,这对电池的寿命是不利的,鉴于这种情况,用含有重稀土类元素的特定元素(以下称“还原元素L”)置换处于A侧的轻稀土类元素的一部分,由于在反相界面层部,分布有很多的置换元素L,可以达到改善电池寿命的作用。可以推
15 测,置换元素L的这种改进作用是由于在反相界面层内的轻稀土元素与氢的过强的结合力获得了适度缓和的缘故。

第三、已经发现,具有这样的特定的反相界面层的 $LaNi_5$ 型单相结构的结晶合金,可以通过把特定组成的合金熔融液,在特定的冷却条件下,向具有特定表面粗糙度的辊铸造装置供给,按特定的厚度铸造而得
20 到。

本发明提供了一种稀土类金属-镍系吸氢合金(以下称吸氢合金B),它具有下述式(1)所示的组成(以下称组成A):



(式中, R表示: La、Ce、Pr、Nd或它们的混合物元素; L表示:
25 Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Sc、Mg、Ca或和它们的混合元素; M表示: Co、Al、Mn、Fe、Cu、Zr、Ti、Mo、Si、V、Cr、Nb、Hf、Ta、W、B、C或它们的混合元素。x、y、z分别为 $0.05 \leq x \leq 0.4$; $0 \leq y \leq 0.5$; $3.0 \leq z < 4.5$), 合金中晶粒C轴垂直存在的反相界面层, 在C轴方向每20nm含有5-25个晶粒, 其含量为30体积%-95体积%, 并且
30 在(1)式中用L表示的元素按在反相区域中它的添加量为60%-95%配置而成。

本发明还提供了一种吸氢合金B的制造方法, 其特征在于, 使用具

010131

有辊子表面粗糙度为该辊子表面凹凸度的平均最大高度 (R_{max}) 为 30-150 μm 的辊铸造装置, 把上述 (1) 式中表示的组成 A 合金熔融物, 在过冷度 50-500 $^{\circ}C$ 、冷却速度 1000-10000 $^{\circ}C/秒$ 的冷却条件下, 使它凝固成 0.1-2.0mm 厚度均匀的合金后, 再把所得到的合金在真空或惰性气氛中、在 750-950 $^{\circ}C$ 温度下, 进行 0.1-12 小时加热处理。

本发明还提供了一种含有吸氢合金 B 和导电剂作为负极材料的镍氢二次电池用负极。

对附图的简单说明

图 1 是用于测定实例 1-1 中调制成的带状合金晶粒内所含有的反相界面层 B 的存在量的高分辨率透过电子显微镜的照片 (表示图 2A 的局部放大图)。

图 2 是用于测定实例 1-1 中调制成的带状合金的反相界面层存在的晶粒比例的高分辨率透过电子显微镜的照片。

图 3 是用于测定实例 2-1 中调制成的带状合金晶粒内所含有的反相界面层 B 存在的量的高分辨率透过电子显微镜拍下的图片。

图 4 是用于测定实例 2-1 中调制成的带状合金反相界面层存在的晶粒比率的高分辨率透过电子显微镜拍下的图片。

图 5 是用于测定实例 3-1 中调制成的带状合金的晶粒内所含有的反相界面层 B 的存在量的分辨率透过电子显微镜拍下的图片。

图 6 是用于测定实例 3-1 中调制成的带状合金的反相界面层存在的晶粒比率的高分辨率透过电子显微镜拍下的图片。

用于实施发明的最好方案

本发明的吸氢合金 B, 是一种具有由上述 (1) 式表示的组成 A, 与合金晶粒 C 轴垂直的反相界面层在 C 轴方向上每 20nm 含有 5-25 个结晶粒, 其含有的体积为 30%-95%, 把在这个反相区域中用置换元素 L 所表示的元素, 以 60%-95% 的添加量配制而成的稀土类金属-镍系吸氢合金。垂直于晶粒 C 轴存在的这个反相界面层在 C 轴方向上每 20nm 含有 5-25 个晶粒的含有量在小于 30% 的情况下, 其初期活性低下。另外, 其体积在大于 95% 的情况下, 电池的寿命短。在反相区域内所含有的置换元素的添加量在小于 60% 的情况下, 吸氢时发生非晶质化; 氢放出的温度高, 在常温下, 氢不能放出, 因而不耐使用。另一方面, 在添加量大于 95% 时, 氢的吸附能下降。

01.01.31

关于反相界面层的测定, 可使用加速电压为 200kV 以上的高分辨率透过型的电子显微镜, 使电子束从合金晶粒的 $[100]$ 轴射入, 可拍下放大率为 30 万倍以上的 (100) 面的高分辨像片, 可计算测定 C 轴方向 ($[001]$ 方向) 每单位长度的反相界面层数。另外, 关于含有反相界面层的晶粒存在量的测定, 可使用加速电压达 200kV 以上的透过型电子显微镜拍下放大率为 1-5 万倍的晶粒的 (100) 面的透过电子显微镜的图像, 因而可计算测量含有反相界面层晶粒面的面积率。关于反相领域中已置换的置换元素 L 存在量的计算, 可使用力散射高分辨率透过型电子显微镜 EDX 分析装置 (能散 X 射线光谱分析仪), 在射线束的直径为 4nm 条件下, 可对反相领域的组成进行分析, 求出 L 的含量。

上述 (1) 式中的 z , 即 $(R_{1-x}L_x)$ 等于 1 时的 $(Ni_{1-y}M_y)$ 的原子比小于 3.0 的条件下, 反相界面层不存在, 吸氢时相分解, 因而不耐使用; 还有其原子比在大于 4.5 条件下, 氢的吸附量下降。(1) 式中的 y , 即在和 Ni 置换的置换元素 M 的原子比大于 0.5 时, 表面活性低, 因而氢的吸附量下降。(1) 式中的 x , 即和 R 置换的置换元素 L 的原子比大于 0.4 时, 氢的吸附量下降, 因而作为镍氢二次电池用负极时, 电池的容量下降。关于 (1) 式中的 x 及 z 的较佳组合范围, 可以举出: x 符合 $0.1 \leq x \leq 0.4$, 而且 z 符合 $3.0 \leq z < 3.5$; x 符合 $0.1 \leq x \leq 0.3$; 而且 z 符合 $3.5 \leq z < 4.0$; 或者 x 符合 $0.05 \leq x \leq 0.25$; 而且 z 符合 $3.5 \leq z < 4.0$ 。

在上述组成 A 中, 式中的 R 可从 La、Ce、Pr、Nd 的稀土类金属中, 选择其中的一种或二种以上。二种以上的组合情况, 优选是从: La 20% - 60 原子%; Ce 0 - 60 原子%; Pr 0 - 50 原子%; Nd 0 - 50 原子% 的范围内适当地选择。也可以把混合稀土金属作为原料使用。置换式中 R 稀土类金属的置换元素 L, 由于和稀土类金属原子半径近似良好, 因此可以作为置换稀土类金属一侧的方式配置。置换元素 L 从重稀土类金属的 Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、和作为其它金属的 Y、Sc、Mg、Ca 中选择。实际上, 在吸氢合金 B 中, 即使 L 元素可以是一种, 也可以是二种以上的混合物。在这些元素中, 优选是使用那些单独地具有较大吸氢量的元素。在本发明的吸氢合金 B 中, 不使这些置换元素单独存在, 这是因为, 作为稀土类金属 R 的置换元素, 即使单独存在, 吸氢量也大, 但是在氢放出时温度上升, 并且由于吸氢产生微粉化等缺点。因此, 本发明的吸氢合金 B, 由于和稀土类金属 R 有置换作用, 所以能够弥补这

01.01.31

样的缺点, 而且同时也能成为具有反相界面层析出作用效果良好的合金。

与式中 M 有关的金属, 使它成为一种或二种以上的组合。根据各金属的性质, 能够适宜地进行二种以上的金属组合。具体地说, Co (钴) 具有扩大晶格, 降低平衡氢压的作用, 还具有防止微粉化, 延长电池寿命的作用。它的配合比率为: 在式中 y, 即用 $(Ni + M) = 1$ 时的 M 的原子比表示 (以下元素也同样用这个标准), 优选是其原子比为 0.01 - 0.3; 特别优选是其原子比为 0.02 - 0.2。Al 具有扩大晶格, 降低平衡氢气压的作用, 还具有使氢吸附量增大的作用。优选是其原子比为 0.03 - 0.3。特别优选是其原子比 0.05 - 0.1。Mn 具有扩大晶格, 降低平衡氢气压的作用, 还具有使氢吸附量增大的作用。它的配合量优选是其原子比为 0.03 - 0.3; 特别优选是其原子比为 0.05 - 0.2。Fe 具有使合金表面活化, 提高氢的吸放速度的作用。它的配合量优选是其原子比小于 0.03; 特别优选是其原子比为 0.01 - 0.02。Cu 具有扩大晶格, 降低平衡氢气压的作用。它的配合量优选是其原子比为 0.01 - 0.3; 特别优选是其原子比为 0.02 - 0.2。Zr 具有改善 PCT 曲线 (氢离解压—组成等温线) 的滞后特性作用, 并具有防止晶界析出造成破裂, 延长电池寿命的作用。其配合量优选是其原子比小于 0.1; 特别优选是其原子比为 0.01 - 0.03。Ti 具有改善 PCT 曲线的滞后特性的作用。它的配合量优选是其原子比为小于 0.1; 特别优选是其原子比为 0.01 - 0.03。Mo 具有提高活性度、氢吸放速度的作用。其配合量优选是其原子比小于 0.05; 特别优选是其原子比为 0.01 - 0.02。Si 具有降低平衡氢气压的作用。它的配合量优选是其原子比为 0.01 - 0.25; 特别优选是其原子比为 0.02 - 0.05。V 具有生成反相界面层的作用, 其配合量优选是其原子比为 0.01 - 0.2; 特别优选是其原子比为 0.02 - 0.05。Cr 具有防止产生裂纹的作用。它的配合量优选是其原子比为 0.01 - 0.2; 特别优选是其原子比为 0.03 - 0.1。Nb 具有防止产生裂纹的作用。它的配合量优选是其原子比为 0.01 - 0.05; 特别优选是其原子比为 0.02 - 0.04。Hf 具有改善滞后特性的作用。它的配合量优选是其原子比小于 0.05; 特别优选是其原子比为 0.01 - 0.03。Ta 具有改善滞后特性的作用。它的配合量优选是其原子比为 0.01 - 0.05; 特别优选是其原子比为 0.02 - 0.03。W 具有提高活性度和氢吸放速度的作用。它的配合量优选是其原子比小于 0.05; 特别优选是其原子比为 0.01 - 0.03。B 具有提高活性度

01.01.31

和氢吸附放出速度的作用。它的配合量优选是其原子比小于 0.03, 特别优选是其原子比为 0.01 - 0.02。碳具有提高氢吸放速度的作用。它的配合量优选是其原子比小于 0.03; 特别优选是其原子比为 0.01 - 0.02。

在本发明的吸氢合金 B 中, 在上述组成 A 的各原料成分中, 或在吸
5 氢合金 B 的制造时等, 允许含有不可避免的杂质。

作为上述一般 (I) 式中所表示的组成 A 的具体例子, 可列举如下优选合金的组成。

$\text{La}_{0.21}\text{Ce}_{0.41}\text{Pr}_{0.04}\text{Nd}_{0.17}\text{Gd}_{0.15}\text{Ni}_{2.27}\text{Al}_{0.14}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.19}\text{Ce}_{0.38}\text{Pr}_{0.04}\text{Nd}_{0.08}\text{Gd}_{0.28}\text{Ni}_{2.57}\text{Al}_{0.14}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.16}\text{Ce}_{0.38}\text{Pr}_{0.04}\text{Nd}_{0.13}\text{Gd}_{0.35}\text{Ni}_{2.27}\text{Al}_{0.14}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.16}\text{Ce}_{0.32}\text{Pr}_{0.03}\text{Nd}_{0.13}\text{Dy}_{0.35}\text{Ni}_{2.27}\text{Al}_{0.14}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.16}\text{Ce}_{0.32}\text{Pr}_{0.03}\text{Nd}_{0.13}\text{Er}_{0.35}\text{Ni}_{2.27}\text{Al}_{0.14}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.16}\text{Ce}_{0.32}\text{Pr}_{0.03}\text{Nd}_{0.13}\text{Yb}_{0.35}\text{Ni}_{2.27}\text{Al}_{0.14}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.16}\text{Ce}_{0.32}\text{Pr}_{0.03}\text{Nd}_{0.13}\text{Y}_{0.35}\text{Ni}_{2.27}\text{Al}_{0.14}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.16}\text{Ce}_{0.32}\text{Pr}_{0.03}\text{Nd}_{0.13}\text{Sc}_{0.35}\text{Ni}_{2.27}\text{Al}_{0.14}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.16}\text{Ce}_{0.32}\text{Pr}_{0.03}\text{Nd}_{0.13}\text{Mg}_{0.35}\text{Ni}_{2.27}\text{Al}_{0.14}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.16}\text{Ce}_{0.32}\text{Pr}_{0.03}\text{Nd}_{0.13}\text{Ca}_{0.35}\text{Ni}_{2.27}\text{Al}_{0.14}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.16}\text{Ce}_{0.32}\text{Pr}_{0.03}\text{Nd}_{0.13}\text{Gd}_{0.35}\text{Ni}_{2.27}\text{Al}_{0.14}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.02}\text{B}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.16}\text{Ce}_{0.32}\text{Pr}_{0.03}\text{Nd}_{0.13}\text{Gd}_{0.35}\text{Ni}_{2.27}\text{Al}_{0.14}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.02}\text{Mo}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.16}\text{Ce}_{0.32}\text{Pr}_{0.03}\text{Nd}_{0.13}\text{Gd}_{0.35}\text{Ni}_{2.27}\text{Al}_{0.14}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.02}\text{W}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.16}\text{Ce}_{0.32}\text{Pr}_{0.03}\text{Nd}_{0.13}\text{Gd}_{0.35}\text{Ni}_{2.27}\text{Al}_{0.14}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.18}\text{Ce}_{0.36}\text{Pr}_{0.04}\text{Nd}_{0.14}\text{Gd}_{0.2}\text{Ni}_{2.55}\text{Al}_{0.15}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.18}\text{Ce}_{0.36}\text{Pr}_{0.04}\text{Nd}_{0.14}\text{Gd}_{0.28}\text{Ni}_{2.65}\text{Al}_{0.15}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.21}\text{Ce}_{0.45}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.18}\text{Gd}_{0.11}\text{Ni}_{2.65}\text{Al}_{0.15}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.18}\text{Ce}_{0.36}\text{Pr}_{0.04}\text{Nd}_{0.14}\text{Dy}_{0.28}\text{Ni}_{2.65}\text{Al}_{0.15}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.18}\text{Ce}_{0.36}\text{Pr}_{0.04}\text{Nd}_{0.14}\text{Er}_{0.28}\text{Ni}_{2.65}\text{Al}_{0.15}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.18}\text{Ce}_{0.36}\text{Pr}_{0.04}\text{Nd}_{0.14}\text{Yb}_{0.28}\text{Ni}_{2.65}\text{Al}_{0.15}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.02}$
 $\text{La}_{0.18}\text{Ce}_{0.36}\text{Pr}_{0.04}\text{Nd}_{0.14}\text{Y}_{0.28}\text{Ni}_{2.65}\text{Al}_{0.15}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.02}$

Lao. 1 Ceo. 3 Pr. 0.4 Ndo. 1.4 Sco. 2 Ni 2. 6 Al. 1.5 Co. 4 Mn. 4 Fe. 0.2.
 Lao. 1 Ceo. 3 Pr. 0.4 Ndo. 1.4 Mgo. 2 Ni 2. 6 Al. 1.5 Co. 4 Mn. 4 Fe. 0.2.
 Lao. 1 Ceo. 3 Pr. 0.4 Ndo. 1.4 Cao. 2 Ni 2. 6 Al. 1.5 Co. 4 Mn. 4 Fe. 0.2.
 Lao. 1 Ceo. 3 Pr. 0.4 Ndo. 1.4 Gdo. 2 Ni 2. 6 Al. 1.5 Co. 4 Mn. 4 Fe. 0.2 Bo. 0.2.
 Lao. 1 Ceo. 3 Pr. 0.4 Ndo. 1.4 Gdo. 2 Ni 2. 6 Al. 1.5 Co. 4 Mn. 4 Fe. 0.2 Mo. 0.2.
 Lao. 1 Ceo. 3 Pr. 0.4 Ndo. 1.4 Gdo. 2 Ni 2. 6 Al. 1.5 Co. 4 Mn. 4 Fe. 0.2 Wo. 0.2.
 Lao. 1 Ceo. 3 Pr. 0.4 Ndo. 1.4 Gdo. 2 Ni 2. 6 Al. 1.5 Co. 4 Mn. 4 Fe. 0.2 Cu. 0.2.
 Lao. 2 Ceo. 4 Pr. 0.5 Ndo. 1.5 Gdo. 2 Ni 3. 6 Al. 1.7 Co. 4.5 Mn. 4.2 Fe. 0.2.
 Lao. 2 Ceo. 4 Pr. 0.4 Ndo. 1.5 Gdo. 1.5 Ni 3. 6 Al. 1.7 Co. 4.5 Mn. 4.2 Fe. 0.2.
 Lao. 2 Ceo. 4 Pr. 0.4 Ndo. 1.5 Gdo. 2 Ni 3. 6 Al. 1.7 Co. 4.5 Mn. 4.2 Fe. 0.2.
 Lao. 2 Ceo. 4 Pr. 0.4 Ndo. 1.5 Dy. 2 Ni 3. 6 Al. 1.7 Co. 4.5 Mn. 4.2 Fe. 0.2.
 Lao. 2 Ceo. 4 Pr. 0.4 Ndo. 1.5 Er. 2 Ni 3. 6 Al. 1.7 Co. 4.5 Mn. 4.2 Fe. 0.2.
 Lao. 2 Ceo. 4 Pr. 0.4 Ndo. 1.5 Yb. 2 Ni 3. 6 Al. 1.7 Co. 4.5 Mn. 4.2 Fe. 0.2.
 Lao. 2 Ceo. 4 Pr. 0.4 Ndo. 1.5 Yo. 2 Ni 3. 6 Al. 1.7 Co. 4.5 Mn. 4.2 Fe. 0.2.
 Lao. 2 Ceo. 4 Pr. 0.4 Ndo. 1.5 Sco. 2 Ni 3. 6 Al. 1.7 Co. 4.5 Mn. 4.2 Fe. 0.2.
 Lao. 2 Ceo. 4 Pr. 0.4 Ndo. 1.5 Mgo. 2 Ni 3. 6 Al. 1.7 Co. 4.5 Mn. 4.2 Fe. 0.2.
 Lao. 2 Ceo. 4 Pr. 0.4 Ndo. 1.5 Cao. 2 Ni 3. 6 Al. 1.7 Co. 4.5 Mn. 4.2 Fe. 0.2.
 Lao. 2 Ceo. 4 Pr. 0.4 Ndo. 1.5 Gdo. 2 Ni 3. 6 Al. 1.7 Co. 4.5 Mn. 4.2 Fe. 0.2 Bo. 0.2.
 Lao. 2 Ceo. 4 Pr. 0.4 Ndo. 1.5 Gdo. 2 Ni 3. 6 Al. 1.7 Co. 4.5 Mn. 4.2 Fe. 0.2 Mo. 0.2.
 Lao. 2 Ceo. 4 Pr. 0.4 Ndo. 1.5 Gdo. 2 Ni 3. 6 Al. 1.7 Co. 4.5 Mn. 4.2 Fe. 0.2 Wo. 0.2.
 Lao. 2 Ceo. 4 Pr. 0.4 Ndo. 1.5 Gdo. 2 Ni 3. 6 Al. 1.7 Co. 4.5 Mn. 4.2 Fe. 0.2 Cu. 0.2.

010131

本发明吸氢合金B的制造法，使用具备有特定表面粗糙度的辊铸造装置，把像上述组成A那样地配合成的原材料金属混合物熔化，然后使用所得到的合金熔融物在过冷度 $50-500^{\circ}\text{C}$ 、冷却速度 $1000-10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ ，优选为 $3000-10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 的冷却条件下，以 $0.1-2.0\text{mm}$ 厚度均匀地凝固。

这时所谓过冷度是指（合金的熔点）-（熔点以下的合金熔融物的实际温度）的值。更详细地说，即使把合金熔融物冷却，达到合金的熔点，该熔融物也不凝固；进一步降温，当温度一达到成核温度时，就在合金熔融物中形成微细的固相，即结晶，于是开始了凝固的现象。对这样的过冷度的控制，例如，使用坩埚等控制调制成的合金熔融物温度的同时，为了使合金熔融物凝固，把在导入单辊铸造装置以前的时间和速度等进行适宜的调节。当过冷度和冷却速度处于上述必需的温度界限以外时，则所希望的反相界面层析出的合金就不能获得。

另外，所谓上述的辊铸造装置就是具有单辊或双辊的能使合金熔融物在该辊子的表面上冷却凝固的装置。在这个辊铸造装置中，辊子表面的粗糙度是按表面凹凸度，即按照与被测定面成直角的平面垂直切断被测定面时切口轮廓的最大高度（ R_{max} ）的平均值（平均最大高度（ R_{max} ））所规定的。该平均最大高度（ R_{max} ）在JIS B0601（1976）有具体的规定。根据许多次所测得的最大高度（ R_{max} ）的平均值，把上述辊子表面凹凸度的标准长规定为 8mm 。在本发明的制造法中，使用一种平均最大高度（ R_{max} ）为 $30-150\mu\text{m}$ ，优选为 $60-120\mu\text{m}$ 表面粗糙度的辊子来使合金熔融物冷却凝固。像在JIS B0601（1976）所规定的那样的表面粗糙度是根据10个点的平均粗糙度（ R_z ）和中心线粗糙度（ R_a ）而估计的，本发明的制造法所采用的表面粗糙度是最大高度（ R_{max} ）的平均值。

以JIS B0601（1976）为依据，采用市场上销售的触针式，或激光传感式表面粗度计能够测定上述最大高度（ R_{max} ）的平均值。为了使辊子能具有这样的表面粗糙度，是通过选择研磨精加工辊子圆板等时所使用的研磨机砂轮的种类和颗粒的尺寸（粒度），研磨而成的。

使用能控制这样的辊子表面粗糙度的铸造装置，根据具有特定冷却条件等的本发明的制造法中所规定的条件，关于所获得的在本发明的吸氢合金中上述特定的反相界面层的机理问题，还没有解释清楚。可是

01.01.31

当平均最大高度 (R_{\max}) 小于 $30\mu\text{m}$ 时,产生结晶核的数量变少,其结果是所得到的合金组织,成为 LaNi_5 型结构的结晶粒和 Ce_2Ni_7 型结构的结晶粒的两相组织,一般得不到 LaNi_5 型单相构造的组织。另外,当平均最大高度 (R_{\max}) 大于 $150\mu\text{m}$ 时,凝固成的合金薄片从辊子上剥下的剥离性差,实际上不能制造合金。制造本发明的吸氢合金时,不能限定使用本发明的这个辊铸造装置的制造法。例如,即使使用控制成和上述表面粗糙度一样的圆板铸造装置,在上述冷却条件下,也能把上述组成 A 的合金熔融物冷却成具有特定的均一厚度的合金。

在本发明的制造法中,例如,可以通过用真空熔融法、高频熔融法等,优选是用坩埚等,在惰性气氛中,把上述原材料金属混合物熔化。

在本发明的制造法中,关于根据上述过冷度和冷却速度进行加工处理,例如,优先是把合金熔融物向具备上述表面粗糙度的辊铸造装置的单辊或双辊连续地供给,可以按照使获得的母合金的厚度为 $0.1-2.0\text{mm}$ 的范围来进行冷却。这时,在辊铸造装置的辊子表面所希望的部位设置,使具有形成上述所规定的表面粗糙度的研磨机等接触辊子的表面。辊子表面和辊一起旋转,只要保持正常的一定表面粗糙度,就能连续不断地得到目的合金,这对工业非常有利。

其次,按着本发明的制造法,使用具备上述特定表面粗糙度的滚装置,在上述冷却条件下,把所得的 $0.1-2.0\text{mm}$ 厚度均匀的凝固成的合金,在真空中,或惰性气氛中,于 $750-950^\circ\text{C}$ 温度,优选 $800-950^\circ\text{C}$ 温度的条件下,加热 $0.1-12$ 小时,优选 $4-8$ 小时,这样就能得到成为所希望的反相界面层排列鲜明的、晶格变形小的、吸氢合金的吸氢能量增大的合金。与此同时,在 Co 、 Al 、 Mn 等的 (1) 式中的 M 元素的偏析现象消失形成均质构造,因而氢吸放时(充放电时)晶格的伸缩均匀,因此,合金不易产生裂纹。其结果抑制微粉化产生,能够得到在作为镍氢二次电池用负极材料使用时能改善电池寿命的合金。这样的合金的加热控制温度在 $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内,其效果理想,通常可用热处理炉等进行操作,上述需要加热的合金可以是原形的、或粗碎片、粉末等,这种加热处理后的合金经过常规粉碎、微粉碎加工,可作为吸氢用合金粉末。

用这个方法能够得到,反相界面层与晶粒 C 轴垂直的方向上每 20nm C 轴方向含有 $5-25$ 个晶粒,其容量为 $30\%-95\%$, (1) 式中所表

01-0131

示的置换元素L在反相领域中，其置换元素L的添加量为60% - 95%所配制成的稀土类金属—镍系吸氢合金B。

本发明的镍氢二次电池用负极含有作为负极材料的上述吸氢合金B和导电剂。

- 5 上述吸氢合金B优选是作为粉碎物使用，其粉碎物的粒度优选为20 - 100 μ m，特别优选是40 - 50 μ m的均一粒度。关于粉碎，例如，用捣碎机等把上述合金粗粉碎后，用行星球磨机在己烷等的非氧化性溶剂中，通过用机械粉碎的方法能够进行这种粉碎。上述合金的含有比例相对于负极材料的总重量，为70% - 95重量%，特别是80% - 90重量%。当
10 小于70%时，所得到的负极的吸氢量低，所以电池不易达到高容量，因此这个比率不适宜。另外，当大于95重量%时，导电性低，而且耐久性差。

- 作为上述的导电剂，如铜、镍、钴、碳等。使用时，可用粒度为1 - 10 μ m的粉末。导电剂的含有比率，相对于负极材料的总重量，为
15 5% - 20重量%，特别优选是10% - 20重量%。

在本发明的镍氢二次电池用负极材料中，还含有除上述必需成分外的粘结剂。作为粘结剂，例如，有四氟乙烯—六氟丙烯共聚物(FEP)、聚四氟乙烯、羧基甲基纤维素等。粘结剂的含有比率优选是少于负极材料总重量的10重量%。

- 20 调制本发明的镍氢二次电池用负极，可用粘结成型的方法，例如，可用把上述的负极材料和镍丝网、镍或铜的拉制金属网板、镍或铜的冲孔金属板、多孔状镍、毛状镍等的集电基体粘结成型的方法操作得到。还可用辊压法、成形压力法等方法成形。粘结成形的形状优选是按片状或颗粒状成形。所制造成的负极可以按照与一般的镍氢二次电池用负极
25 一样地构成二次电池。

- 本发明的吸氢合金B，由于具有特定的组成，与其晶粒C轴垂直存在的反相界面层在C轴方向上每20nm含有5 - 25个晶粒，其容量为30% - 95体积%，而且置换元素L在反相领域有其添加量为60% - 95%的置换组织，因此，它作为镍氢二次电池负极的材料使用等情况下，
30 能同时发挥初期活性高、电容量大、长寿命全部的作用。按着本发明的制造法，通过控制过冷度、冷却速度、冷却辊子的表面粗糙度和合金厚度的特定铸造工艺以及控制温度和时间特定加热处理过程，能够合理

010131

地得到这样的吸氢合金B。

而且由于本发明的镍氢二次电池用的负极完全能同时发挥初期活性高、电容量大、寿命长的作用，所以期待它能够代替以前的负极的需要。

实施例

- 5 通过以下的实施例和比较例，详细说明本发明，但本发明不受这些例子的限定。

实施例 1-1

把 La 8.6 重量份、Ce 17.4 重量份、Pr 1.7 重量份、Nd 2.4 重量份、Ga 13.0 重量份、Ni 44.0 重量份、Al 1.2 重量份、Co 5.8 重量份、Mn 5.4 重量份、Fe 0.4 重量份组成调配的原材料金属，用高频熔炼炉，在氩气气氛中熔融成合金熔融物。然后用铜制水冷辊子表面粗糙度的平均最大高度 (R_{max}) 为 120 μ m 的单滚铸造装置，把所得到的合金熔融物在过冷度为 150 $^{\circ}$ C、冷却速度为 2000 - 5000 $^{\circ}$ C/秒的条件下，加工成 0.3 - 0.4mm 厚的带状合金。再把这种合金在氩气介质中、850 $^{\circ}$ C 温度下，加热 4 小时。把所得到的这种合金的组成换算成原子比，把其结果和与 (1) 式中 x、y、z 相对应的值总汇在一起成表，如表 1-1 所示。

通过用日本电子株式会社制的高分辨率透过电子显微镜 (JEL 40000EX) 对加热处理过的合金铸块，观察它的晶粒 (100) 面，可计算出和结晶粒的 C 轴垂直存在的反相界面层每 20nm 存在的结晶数以及在该反相界面层存在的晶粒在合金中含有的比率。还可以通过高分辨率 EDX 分析法，求出与 (1) 式中置换元素 L 相当元素 (Gd) 在反相区域中的存在量，其结果如表 1-2 所示。为了测定与晶粒 C 轴垂直存在的反相界面层每 20nm 存在的晶粒数所使用的显微镜照片如图 1 所示；为了测定该反相界面层存在的晶粒的含有比率所使用的显微镜照片如图 2 所示。

以 JIS H7201 (1991) ‘吸氢合金压力-组成等温线 (PCT 线) 的测定法’ 为依据，用 PCT 测定用的自动高压ジニバルシ装置 (レスカ制) 测定了吸氢量和吸氢压力，其结果如表 1-2 所示。

其次，用捣碎机把这种合金粗粉碎后，在己烷溶剂中，用行星式球磨机把它再粉碎成平均粒径为 80 μ m 的粉末。然后把所得到的这种粉末取 10g、作为导电剂的铜粉 1g、作为粘结剂的 FEP 粉末 (四氟乙烯-六氟丙烯共聚物) 0.3g，使它们混合，制做成了直径为 20mm 的颗粒状电

010131

极。再把这个电极放在 6N KOH 溶液中浸泡，用甘汞参比电极制成电池，用恒压恒流仪（北斗电工制）测定电极的特性，其结果如表 1-2 所示。

5 电池反复进行充电放电，把电池容量达到恒定点时的值作为标准，测定了初期活性和电池的寿命。电池的寿命是把第 100 循环时的容量作为正常状态的容量，进行了比较。

实施例 1-2-1-14

10 把所得到的合金组成换算成原子比的结果和 (1) 式中的 x 、 y 、 z 所对应的值如表 1-1 所示。除了调配像该表所示的原材料金属外，和实例 1-1 完全一样地制造吸氢合金。对所得到的这种合金以及用它制成的电池，和实施例 1-1 同样地进行测定，其结果如表 1-2 所示。

比较例 1-1

15 把所得到的合金组成换算成原子比的结果和 (1) 式中的 x 、 y 、 z 相对应的值如表 1-1 所示。除了像该表 1-1 所示的那样地调配成的原材料金属外，其余和实施例 1-1 完全同样地制造成了吸氢合金。这个组成是 $x=0$ 的组成。对这个合金和用它与实施例 1-1 同样地制做成的电池，进行和实施例 1-1 同样的测定，其结果如表 1-2 所示。

比较例 1-2

20 把所得到的合金组成换算成原子比的结果和 (1) 式中 x 、 y 、 z 相对应的值如表 1-1 所示。除了像表 1-1 所示那样地调配原材料金属外，其余完全和实施例 1-1 同样地制造吸氢合金，这个组成是超过所规定的作为置换元素 L 所规定的 Gd 的范围所配合的组成。对该合金和用它像实施例 1-1 同样地做成的电池进行了和实施例 1-1 同样的测定，其结果如表 1-2 所示。

25 比较例 1-3

除了用和实施例 1-3 同样的合金熔融物、冷却速度 300-600℃/秒以外，得到和实施例 1-1 完全一样的带状合金，在 850℃ 温度下，加热 4 小时后得到了吸氢合金铸块。对该合金以及用它和实施例 1-1 一样地制做成的电池，进行了和实施例 1-1 相同的测定，其结果如表 1-2 所示。

比较例 1-4

除了用金型铸造在熔融温度 1450℃ 时把和实施例 1-3 同样的合金

010131

熔融物注入水冷铜铸模中以形成一种厚 20mm 的合金外，其余和实施例 1-1 同样地制造合金和电池，并进行测定，其结果如表 1-2 所示。

比较例 1-5

- 5 作为单滚铸造装置除了采用铜制水冷辊子表面粗糙度平均最大高度 (R_{max}) 为 $5\mu m$ 的单辊铸造装置以外，和实例 1-1 完全同样地制造成了带状合金，在 $850^{\circ}C$ 温度下加热 4 小时后就能得到了吸氢合金块。对该合金以及用它和实施例 1-1 同样地制做成的电池，进行和实施例 1-1 同样的测定，其结果如表 1-2 所示。

表 1-1

	実地例																比較例	
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-1	1-2		
La	0.21	0.19	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.25	0.11		
Ce	0.43	0.38	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.50	0.22		
Pr	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05	0.02		
Nd	0.17	0.05	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.20	0.09		
Gd	0.15	0.25	0.35	0.35							0.35	0.35	0.35	0.35		0.55		
Dy				0.35														
Er					0.35													
Yb						0.35												
Y							0.35											
Sc								0.35										
Hf									0.35									
Ca										0.35								
Ni	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27		
Al	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14		
Co	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30		
Mn	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30		
Fe	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02		
B											0.02							
Mo												0.02						
W													0.02					
Cu														0.02				
x 値	0.15	0.25	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0	0.55		
y 値	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.26	0.26	0.26	0.26	0.25	0.26		
z 値	3.03	3.03	3.03	3.03	3.03	3.03	3.03	3.03	3.03	3.03	3.05	3.05	3.05	3.05	3.03	3.03		

表 1-2

	反相界面层			P C T 特性		电池特性		初期活性 循环
	和晶粒 C 轴垂直存在的 反相界面层数① (个/20 mm)	当合金中 5 ≤ ② < 25 时晶粒含有的比率 (体积%)	置换元素 L 在反相 区域中的含量 %	吸氧量 H/M 30°C	吸氢压力 kPa 30°C	电池容量 mAh/g	电池寿命 (第 100 次循环, 时的容量 %)	
实施例 1-1	20~24	60	91	1.20	20.2	400	80	4
实施例 1-2	18~21	65	91	1.15	50.5	385	83	4
实施例 1-3	23~25	80	83	1.12	80.8	370	90	4
实施例 1-4	21~25	50	91	1.15	70.7	380	84	4
实施例 1-5	21~25	60	87	1.15	90.9	380	85	4
实施例 1-6	22~25	70	82	1.12	111.1	385	84	4
实施例 1-7	19~22	70	85	1.20	151.5	400	86	4
实施例 1-8	17~20	65	69	1.18	181.8	385	85	4
实施例 1-9	16~20	75	76	1.18	212.1	385	82	4
实施例 1-10	19~23	60	79	1.10	131.3	370	87	5
实施例 1-11	20~22	58	88	1.20	181.8	395	85	2
实施例 1-12	14~19	70	83	1.20	171.7	390	87	3
实施例 1-13	15~20	75	83	1.20	171.7	395	85	4
实施例 1-14	18~22	65	81	1.20	171.7	400	80	4
比较例 1-1	13~17	40	0	0.60	161.6	200	60	4
比较例 1-2	20~22	80	81	0.90	161.6	300	85	5
比较例 1-3	10~16	15	50	0.80	252.5	280	65	5
比较例 1-4	3~7	10	30	0.60	505	200	50	6
比较例 1-5	0~4	0	<10	0.60	505	190	45	6

01.01.01

实例 2-1

把由铜为 7.4 重量份、铈 14.8 重量份、镨 1.7 重量份、钆 5.9 重量份、钇 9.3 重量份、镍 46.0 重量份、铝 1.2 重量份、钴 6.9 重量份、锰 6.5 重量份、铁 0.3 重量份组成的原材料金属进行调配, 用高频熔炼炉在氩气气氛中使它溶化成合金熔融物。然后, 用铜制水冷辊子的表面粗糙度平均最大高度 (R_{\max}) 为 $100\mu\text{m}$ 的单辊铸造装置, 把所得到的合金熔融物在过冷度为 150°C 、冷却速度为 $2000 - 5000^\circ\text{C}/\text{秒}$ 的条件下, 制造成 $0.3 - 0.4\text{mm}$ 厚的带状合金块。再把该合金块在氩气气氛中、 900°C 温度下, 加热 4 小时。把该合金组成换算成原子比, 其结果如表 2-1 所示。

对加热处理过的合金进行和实例 1-1 同样的测定, 其结果如表 2-2 所示。为测定与晶粒 C 轴垂直存在的反相界面层每 20nm 存在的晶粒数所使用的显微镜照片如图 3 所示; 用于测定该反相界面层存在的晶粒的比率所使用的显微镜照片如图 4 所示。

其次, 用该合金和实例 1-1 同样地制作颗粒状电极, 并测定了该电极的特性, 其结果如表 2-2 所示。

实例 2-2-2-14

除了按表 2-1 所示的合金组成换算成原子比的结果和 (1) 式中 x 、 y 、 z 相对应值那样地调配原材料金属外, 其余和实例 2-1 完全一样地制造吸氢合金。对该合金以及用它制做的电池进行和实例 1-1 同样的测定, 其结果如表 2-2 所示。

比较例 2-1

除了按像表 2-1 所示的把合金组成换算成原子比的结果和 (1) 式中 x 、 y 、 z 相对应的值那样地调配了原材料金属外, 其余和实例 2-1 完全同样地制造了吸氢合金。这个组成是 x 等于零的组成。对该合金和用它所制成的电池, 进行了和实例 1-1 同样的测定, 其结果如表 2-2 所示。

比较例 2-2

用和实例 2-1 同样的合金熔融物, 除冷却速度控制在 $300 - 600^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以外, 得到和实例 2-1 完全相同的带状合金, 通过在 900°C 温度下加热 4 小时后就获得了吸氢合金。对该合金以及用它和实例 2-1 同样地制做成了电池, 对它进行和实例 1-1 同样的测定, 其结果如表 2-2 所示。

01.01.31

比较例 2-3

除了用模型铸造法把和实例 2-1 同样的合金熔融物在熔融温度为 1450℃ 条件下, 注入水冷铜模型中制成厚度为 20mm 的合金以外, 其余和实例 2-1 同样地对该合金进行处理, 并对合金及其制做的电池进行测定, 其结果如表 2-2 所示。

比较例 2-4

作为单滚铸造装置, 除了用铜制水冷滚表面粗糙度平均最大高度 (R_{\max}) 为 5 μm 的单辊铸造装置以外, 其余和实例 2-1 完全相同地制造成带状合金, 在 900℃ 温度下对它加热处理 4 小时后得到了吸氢合金铸块。对该合金以及用它和实例 2-1 同样地制做成的电池, 进行了和实例 1-1 同样的测定, 其结果如表 2-2 所示。

表 2-1

	実例																	比較例	
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11	2-12	2-13	2-14	2-1	2-1	2-1	2-1	2-1
合	0.18	0.18	0.21	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
金	0.36	0.36	0.45	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
組	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
成	0.14	0.14	0.18	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
(0.20	0.28	0.11								0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
原				0.28															
子					0.28														
比						0.28													
)							0.28												
α 値	0.22	0.28	0.11	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
γ 値	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
z 値	3.95	3.63	3.63	3.63	3.63	3.63	3.63	3.63	3.63	3.63	3.63	3.63	3.63	3.63	3.63	3.63	3.63	3.63	3.63

表 2-2

	反相界面层		P C T 特性		电池特性			
	和晶粒 C 轴垂直存在的反相界面层数④ (个/20 nm)	当合金中5≤②<25 时晶粒含有的比率 (体积%)	置换元素 L 在反相 区域中的含量 %	系数 H/M 30℃	吸氢压力 kPa 30℃	电池容量 mAh/g	电池寿命 (第 100 次循环 时的容量%)	初期活性 循环
实施例 2-1	10~14	70	90	1.12	111.1	390	80	3
实施例 2-2	11~15	70	85	1.10	131.3	380	83	3
实施例 2-3	11~16	60	75	1.09	151.5	370	90	3
实施例 2-4	12~15	70	81	1.05	131.3	360	87	3
实施例 2-5	11~17	80	81	1.00	141.4	350	85	3
实施例 2-6	16~19	50	83	1.13	151.5	380	84	3
实施例 2-7	15~18	50	75	1.12	121.2	380	86	3
实施例 2-8	17~19	50	80	1.12	151.5	380	85	3
实施例 2-9	10~13	55	80	1.12	171.7	380	82	3
实施例 2-10	12~15	72	80	1.11	131.3	370	87	5
实施例 2-11	14~17	80	75	1.12	212.1	390	85	2
实施例 2-12	14~17	80	85	1.12	232.3	390	87	2
实施例 2-13	14~17	80	80	1.12	212.1	390	85	3
实施例 2-14	14~17	80	75	1.12	222.2	390	80	3
比较例 2-1	7~11	35	0	0.60	232.3	180	60	3
比较例 2-2	7~13	18	45	0.70	404	240	65	5
比较例 2-3	3~7	5	30	0.60	505	180	45	6
比较例 2-4	0~4	0	<10	0.60	505	200	50	6

01.01.31

实例 3-1

首先配制由铜为 8.9 重量份、铈 17.7 重量份、镨 1.9 重量份、钕 7.3 重量份、钆 2.1 重量份、镍 47.2 重量份、铝 1.2 重量份、钴 7.1 重量份、锰 6.2 重量份、铁 0.3 重量份组成的原材料金属，然后用高频熔炼炉在氩气气氛中，把该金属熔化成熔融物。用铜制水冷辊子表面粗糙度平均最大高度(R_{max})为 $70\mu m$ 的单辊铸造装置，把该合金熔融物在过冷度 $150^{\circ}C$ 、冷却速度 $2000-5000^{\circ}C$ 条件下，制造成 $0.3-0.4mm$ 厚的带状合金。再把该合金在氩气气氛中、于 $930^{\circ}C$ 温度下加热处理 4 小时。把该合金的组成换算成原子比，其结果如表 3-1 所示。

10 对加热处理过的合金性能进行了与实例 1-1 同样的测定，其结果如表 3-2 所示。为测定与晶粒 C 轴垂直存在的反相界面层每 $20nm$ 存在晶数所使用的显微镜照片如图 5 所示；为测定该反相界面层存在晶粒的存在比率所使用的显微镜照片如图 6 所示。

15 用该合金和实例 1-1 同样地制做颗粒状电极，对电极的特性进行了测定，其结果如表 3-2 所示。

实例 3-2-3-14

除了像表 3-1 所示那样把所得到的合金换算成的原子比结果以及和 (1) 式 x 、 y 、 z 相对应的值调配原材料金属外，其余和实例 3-1 完全相同地制造了吸氢合金。对合金性能和用它制做成的电池特性，进行了和实例 1-1 同样的测定，其结果如表 3-2 所示。

比较例 3-1

25 把所得到的合金组成换算成原子比的结果和 (1) 式中 x 、 y 、 z 相对应的值如表 3-1 所示。除按表 3-1 所示那样地调配原材料金属外，其余和实例 3-1 完全相同地制造了吸氢合金。该合金的组成 x 值等于零的组成。对该合金和用它制做成的电池特性进行了和实例 1-1 同样的测定，其结果如表 3-2 所示。

比较例 3-2

30 除了冷却速度为 $300-600^{\circ}C/秒$ 以外，用和实例 3-3 同样的合金熔融物，和实例 3-1 完全同样地获得带状合金。把它在 $930^{\circ}C$ 温度下经过 4 小时加热处理后，便得到了吸氢合金。对该合金和用它与实例 3-1 同样地制做成的电池特性，进行了和实例 1-1 同样的测定，其结果如表 3-2 所示。

01.01.31

比较例 3-3

用模型铸造法，在熔融温度 1450℃ 下，把和实例 3-3 同样的合金熔融物注入水冷铜模型中，制造成了厚 20mm 的合金。除这样以外，和实例 3-1 同样地对它进行处理，然后对处理过的合金和用它制做的电池的特性进行测定，其结果如表 3-2 所示。

比较例 3-4

作为单辊铸造装置，除使用铜制水冷辊子表面粗糙度平均最大高度为 5 μ m 的单辊铸造装置以外，其余和实例 3-1 完全同样地制得带状合金，在 930℃ 温度下，通过加热 4 小时后便得到了吸氢合金块。对该合金块和用它与实例 3-1 同样地制做成的电池，进行和实例 1-1 同样的测定，其结果如表 3-2 所示。

表 3 - 1

		実測例																比較例	
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10	3-11	3-12	3-13	3-14	3-1	3-1		
La		0.24	0.21	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20		
Ce		0.47	0.43	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40		
Pr		0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04		
Nd		0.19	0.17	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16		
Gd		0.05	0.15	0.20								0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20		
Dy					0.20														
Er						0.20													
Yb							0.20												
Y								0.20											
Sc									0.20										
Hg										0.20									
Ga											0.20								
Ni		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00		
Al		0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17		
Co		0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45		
In		0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42		
Fe		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02		
B												0.02							
Mo													0.02						
W														0.02					
Cu															0.02				
x 値		0.05	0.15	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0		
y 値		0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26		
z 値		4.06	4.06	4.06	4.06	4.06	4.06	4.06	4.06	4.06	4.06	4.06	4.06	4.06	4.06	4.06	4.06		

表 3-2

	反相界面层			P-C T 特性		电池特性		初期活性 循环
	和晶粒 C 轴垂直存在的 反相界面层数 @ (个/20 nm)	当合金中 5 ≤ @ < 25 时晶粒含有均比率 (体积%)	置换元素 L 在反相 区域中的含量 %	吸氢量 H/M 30°C	吸氢压力 kPa 30°C	电池容量 mAh/g	电池寿命 (第 100 次循环 时的容量%)	
实施例 3-1	8~12	50	80	1.00	101	360	80	4
实施例 3-2	9~13	50	80	0.97	111.1	350	83	4
实施例 3-3	10~15	70	70	0.95	131.3	340	90	4
实施例 3-4	5~10	60	80	0.96	141.4	350	87	4
实施例 3-5	7~12	60	75	0.95	121.2	340	85	3
实施例 3-6	8~11	40	80	0.96	121.2	350	84	3
实施例 3-7	3~8	40	75	0.96	151.5	350	85	3
实施例 3-8	10~15	50	75	0.97	151.5	350	85	3
实施例 3-9	11~13	70	80	0.94	171.7	330	82	3
实施例 3-10	8~11	50	75	0.94	121.2	330	84	4
实施例 3-11	5~8	60	70	1.00	121.2	360	85	2
实施例 3-12	10~12	40	75	1.00	131.3	360	84	3
实施例 3-13	10~12	30	80	1.00	121.2	360	87	4
实施例 3-14	10~13	30	80	1.00	151.5	360	85	4
比较例 3-1	3~8	25	0	0.40	181.8	150	61	4
比较例 3-2	7~10	20	45	0.60	303	210	64	5
比较例 3-3	0~5	0	<10	0.50	404	180	51	7
比较例 3-4	0~3	0	<10	0.60	505	210	55	6

01.01.31

比较例 4-1- 比较例 4-6

把所得到的合金组成换算成原子比的结果和(1)式中 x 、 y 、 z 相对应值如表 4-1 所示。除了按该表所示那样地调配原材料外, 和实例 1-1 完全同样地制造成了吸氢合金。在这些组成中, 比较例 4-1 是现行的高性能吸氢合金有代表性的混合稀土金属配合的 AB_5 型合金的例子。比较例 4-2 和比较例 4-3 是钕置换镧或其一部分的 AB_5 型合金。比较例 4-4~ 比较例 4-6 是把在这个系列中把稀土元素比率增大的合金。对所得到的合金以及用它制做的电池特性, 进行了和实例 1-1 同样的测定, 其结果如表 4-2 所示。

- 10 从表 4-2 结果来看, 在像比较例 4-1- 比较例 4-3 那样的以前组成的 AB_5 型合金中, 不形成反相界面层, 因而电池的特性也处于以前的水平。在(1)式中 z 值小于 4.5 的比较例 4-4~ 比较例 4-6 中, 虽然看到有反相界面层形成, 但是当反相界面层含有晶粒的比率 (体积 %) 一变小到小于 30 % 时, 则电池的电容量和电池的寿命也随之处于低水平。
- 15

表 4-1-1

	比较例					
	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6
合金组成	La 0.25	1.00	0.80	0.80	0.80	0.80
	Ce 0.50		0.20	0.20	0.20	0.20
	Pr 0.05					
	Nd 0.20					
	Ni 3.38	4.60	4.50	2.88	3.43	3.76
	Al 0.40	0.40	0.40	0.15	0.20	0.30
	Co 0.80					
	Mn 0.40					
	Fe 0.02					
z 值	5.00	5.00	5.00	3.03	3.63	4.06

表 4-1-2

	反相界面层			P-C-T 特性		电池特性		
	和晶粒 C 轴垂直存在的反相界面层数④ (个/20 μm)	当合金中 $5 \leq \textcircled{4} < 25$ 时晶粒含有④的比率 (体积%)	置换元素 L 在反相区域中的含量%	吸氧量 H/M 30℃	吸氧压力 kPa 30℃	电池容量 mAh/g	电池寿命 (第 100 次循环时的容量%)	初期活性 循环
比较例 4-1	0	0	0	0.85	70.7	275	80	4
比较例 4-2	0	0	0	1	111.1	280	60	4
比较例 4-3	0	0	0	0.95	136.4	270	65	4
比较例 4-4	5~10	30	0	0.96	10.1	270	65	4
比较例 4-5	7~12	25	0	0.92	90.9	250	60	5
比较例 4-6	8~11	20	0	0.87	70.7	220	55	5

说明书附图

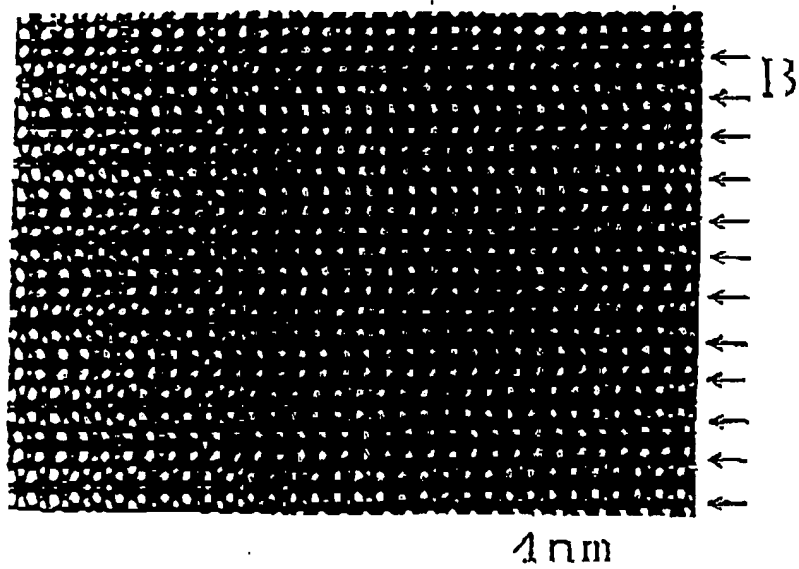


图 1

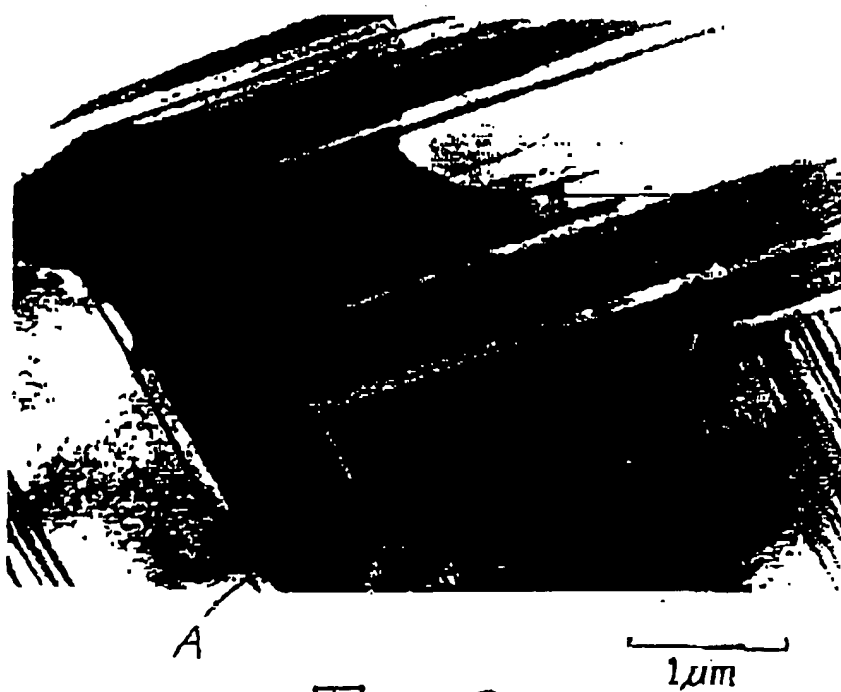


图 2

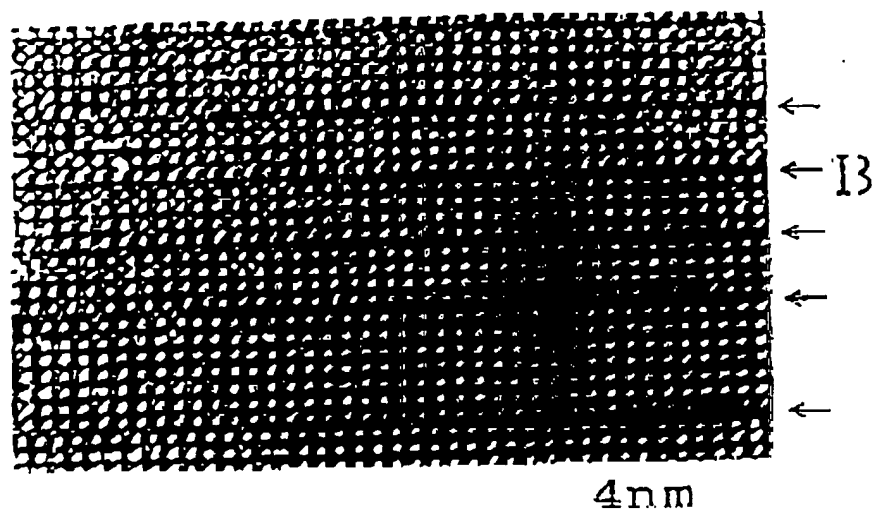


图 3

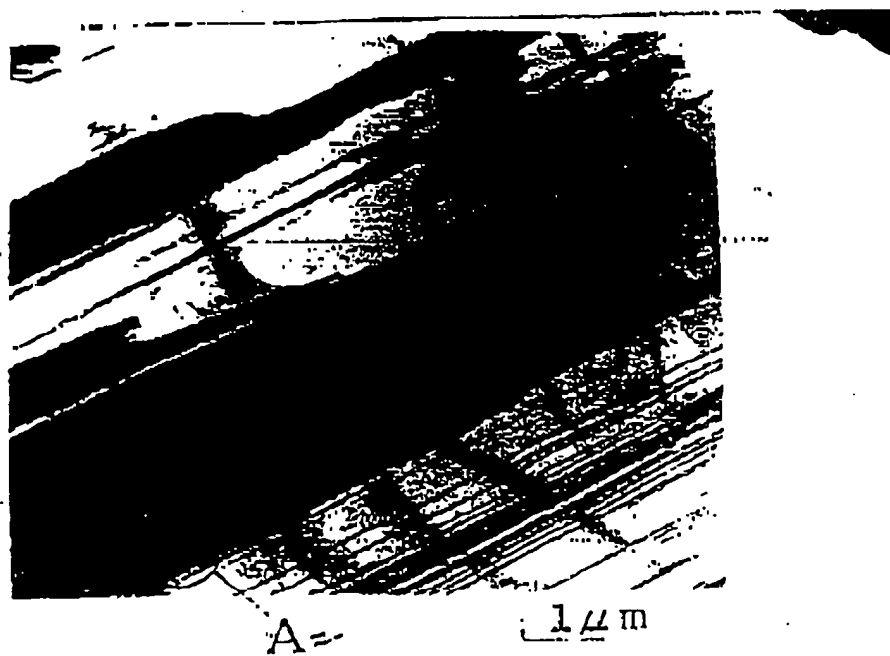


图 4

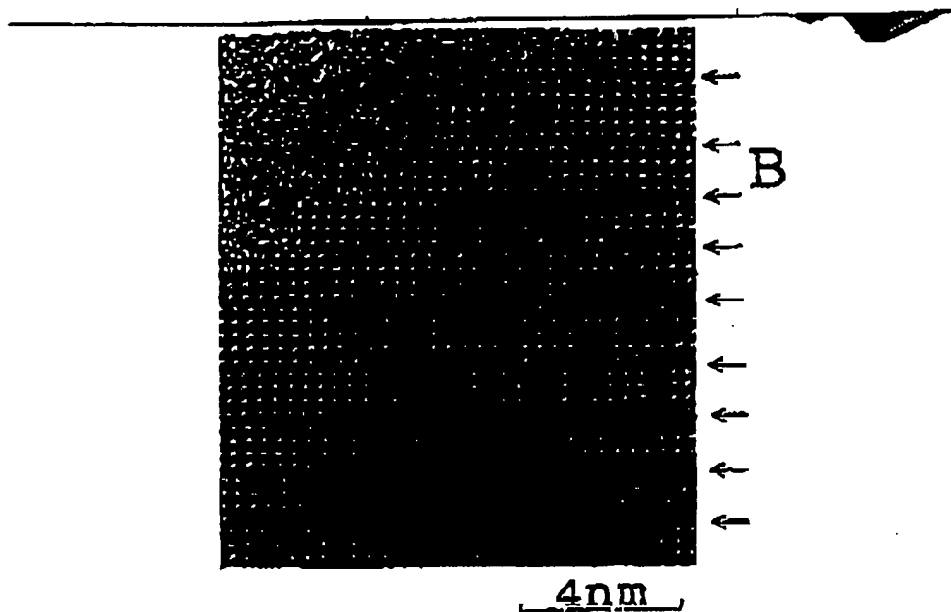


图 5

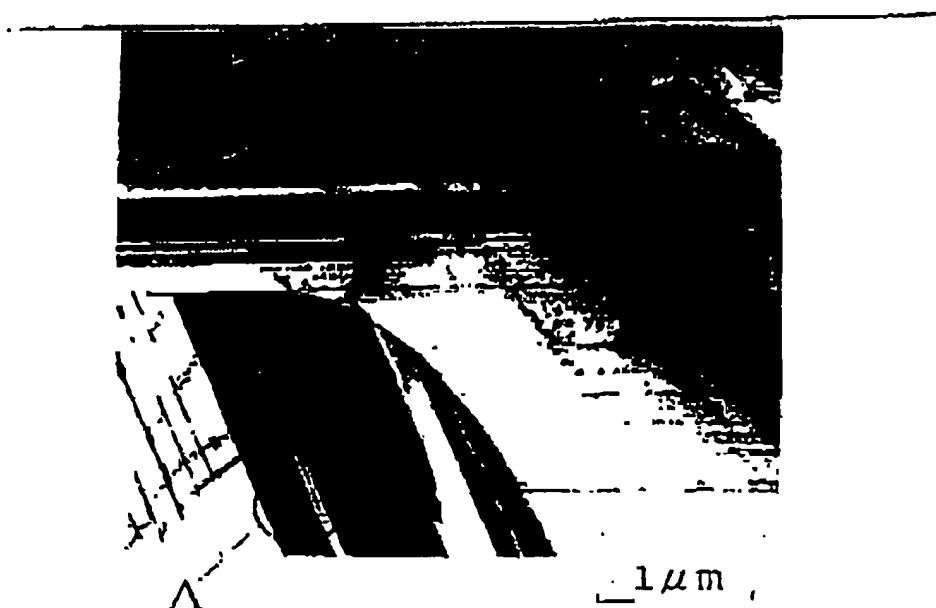


图 6